

2/5/1 (Item 1 from file: 351)
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

002283804

WPI Acc No: 1979-83012B/ 197946

Electrodeposition of zinc-copper alloys - in electrolytic bath contg. a
diaphragm vessel contg, (hydr)oxide of copper and zinc to replenish
zinc and copper ions in electrolyte

Patent Assignee: SUMITOMO METAL MINING CO (SUMM)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 54127844	A	19791004				197946 B
JP 81037320	B	19810829				198139

Priority Applications (No Type Date): JP 7834867 A 19780328

Abstract (Basic): JP 54127844 A

Electrolyte contg. Zn and Cu and having a pH is not <13.0 is stirred at <=80 degrees C and the concn. of Zn ions and Cu ions is kept constant while electrolysis is effected to electrodeposit a Zn-Cu alloy contg. 3-10 wt.% Cu. A diaphragm vessel contg. zinc oxide or zinc hydroxide and copper oxide or copper hydroxide is placed in the electrolyte so that quantities of Zn ions and Cu ions corresponding to those used in electrodeposition are added to the electrolyte through the diaphragm.

The Zn-Cu alloy electrodeposited has good bonding properties on synthetic resin film. Method is useful in mfg. flexible printed circuit boards or film carriers

Title Terms: ELECTRODEPOSIT; ZINC; COPPER; ALLOY; ELECTROLYTIC; BATH;
CONTAIN; DIAPHRAGM; VESSEL; CONTAIN; OXIDE; COPPER; ZINC; REPLENISH ;
ZINC; COPPER; ION; ELECTROLYTIC

Index Terms/Additional Words: PRINT; CIRCUIT; BOARD

Derwent Class: A85; L03; M11

International Patent Class (Additional): C25D-003/56

File Segment: CPI

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Original document

ELECTRODEPOSITION OF ZINCCOPPER ALLOY

Patent number: JP54127844
Publication date: 1979-10-04
Inventor: MOURI HIDEAKI; MIURA HIROSHI; KASAI KAZUO
Applicant: SUMITOMO METAL MINING CO
Classification:
- international: **C25D3/56; C25D3/56**; (IPC1-7): C25D3/56
- european:
Application number: JP19780034867 19780328
Priority number(s): JP19780034867 19780328

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP54127844

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—127844

⑪Int. Cl.²
C 25 D 3/56

識別記号 ⑫日本分類
12 A 232

庁内整理番号 ⑬公開 昭和54年(1979)10月4日
7602—4K

発明の数 1
審査請求 有

(全 6 頁)

⑭亜鉛-銅合金の電着方法

市川市中国分 2—17—17

⑮特 願 昭53—34867

⑯発 明 者 河西一雄

千葉市横戸町 1—43

⑰出 願 昭53(1978)3月28日

⑰出 願 人 住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋 5 丁目 11 番 3 号

⑱発 明 者 毛利秀明

⑱代 理 人 弁理士 海津保三 外 3 名

市川市中国分 3—8—16

同

三浦寛

明 細 書

1. 発明の名称

亜鉛-銅合金の電着方法

2. 特許請求の範囲

(1) pH 13.0 以上を有する亜鉛と銅を含む電解液を、温度 80℃以下において攪拌し、電解液のイオン濃度を一定に保持させつつ電解することを特徴とする粗表面を有する亜鉛-銅合金の電着方法。

(2) 銅 3～10 重量%を含む亜鉛-銅合金電着物が得られるように、電解液中の亜鉛および銅のイオン濃度を一定に保持することからなる特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

(3) 酸化亜鉛または水酸化亜鉛、および酸化銅または水酸化銅を収容する隔膜容器を電解液中に位置せしめ、電着量に対応する亜鉛および(または)銅のイオンを該隔膜を通して電解液中に補充することからなる特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

(4) 電解液の少くとも一部を電解槽の外部に設

置した隔膜室を通して循環させ、それによつて隔膜室中の亜鉛および(または)銅成分を溶出させることからなる特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

(5) 電解液中の銅成分が電解条件下で常に飽和状態にあり、亜鉛成分が一定の未飽和状態にあるようにして、電解液の補充を行なうことからなる上記第 3 項および第 4 項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は亜鉛-銅合金の電着方法に関し、特に電子材料としてのフレキシブルプリント基板またはフィルムキャリアー用として使用される銅箔の合成樹脂フィルムに対する接着性を改善するための表面処理として有用な方法に関する。

従来、フレキシブル基板用銅箔またはポリイミドフィルムなどを接着させるためのフィルムキャリアー用銅箔には、所謂電着銅箔が用いられている。最近に至り、銅箔の屈撓性などの機械的性質が重視されるようになり、逐次圧延銅箔が使用されるようになっている。しかし、圧延銅箔は表面の凹凸が電着銅箔に較べて比較的小さく、合成樹

脂フィルムとの接着の際、所謂投鍍効果による接着強度の向上は期待しない。圧延銅箔を更にエツチング処理し、あるいは限界電流密度を超えた銅めつき、すなわちやけ鍍金などの方法でその表面を粗面化する方法も提案されている。これらの方法でも合成樹脂フィルムとの接着性は一応改善されるが、操作が煩雑となり、特にやけ鍍金の場合には析出銅が樹脂状に発達する傾向があり、生成物の電気特性を阻害する問題を生じさせるので好ましくない。

本発明者等は圧延銅箔上に合成樹脂フィルムを強固に接着させる方法に関して種々研究の結果、上記問題点が全て解消され、かつ簡単に圧延銅箔上にすぐれた粗面を形成させる方法を見出した。この方法はアルカリ性のジンケート亜鉛鍍金液中にキュブライトイオン (CuO_2^{2-}) を添加して電解を行なうと、銅箔上に析出する $\text{Zn}-\text{Cu}$ 二元合金めつきの表面が非常に微細かつ均一な粗度を有し、ポリイミドフィルムを接着剤で接着させると、極めて良好な接着強度を示すという発見に基づくも

のである。

本発明者等の研究によると、上記めつき表面の粗度、したがって合成樹脂フィルムとの接着能は電着条件、特に電解液の溶質濃度を常に一定に保ち、特定の銅成分を含む組成の電着物を得ることによつて一層向上する。

これらの知見に基づき、操業が容易で環境汚染のおそれもなく、常に電解液組成を一定に保つことができ、それによつて合成樹脂フィルムとの接着強度を顕著に改善する亜鉛-銅合金の電着方法を完成した。

本発明の亜鉛-銅合金の電着方法は、 $\text{pH } 13.0$ 以上を有する亜鉛と銅を含む電解液を、温度 80°C 以下において攪拌し、電解液のイオン濃度を一定に保持させつつ電解することを特徴とする。

本発明は基本的にはシアン化物による公害問題と関連して研究されているジンケート亜鉛鍍金方法に由来するもので、周知の通り、このジンケート亜鉛鍍金方法は鍍化剤としてシアン化合物を使用しない。このような鍍化剤を含まない亜鉛のア

ルカリ溶液で生成するジンケートイオン (ZnO_2^{2-})、ピジンケートイオン (HZnO_2^-) の溶解度は温度が一定ならば液の pH にのみ関する函数である。同様にして銅もアルカリ溶液中でキュブライトイオン (CuO_2^{2-})、ピキュブライトイオン (HCuO_2^-) を生じ、その溶解度は鍍化剤の不存在において、一定温度では液の pH にのみ依存する函数である。

添付図面第1図(a)および(b)はそれぞれ無定形 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ および $\text{Cu}(\text{OH})_2$ と CuO のアルカリ溶解度に及ぼす pH の影響を表わした上記各イオン濃度の曲線を示したグラフである。該グラフは Marcel Pourbix 著、"Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions" (Pergamon Press, 1966, 英訳版) の第389頁および第411頁から引用したものである。

従つて、水酸化亜鉛または酸化亜鉛、水酸化銅または酸化銅(この場合第二銅塩のほかに第一銅塩も使用しうる)がアルカリ性電解液中に溶解すると、液中の ZnO_2^{2-} 、 HZnO_2^- 、 CuO_2^{2-} 、 HCuO_2^- などのイオン濃度は液温と pH を一定とすることによつ

て一定に保たれる筈である。このようにして、亜鉛および銅の濃度が一定に保たれたアルカリ性溶液を電解液として電解を行なうと、陰極上に一定組成の亜鉛-銅合金を電着させることができる。

本発明の目的とする、その表面が銅箔上にフィルムの接着を容易にさせるに適當な粗面を与えるためには電着合金の銅成分が約3~10重量%であるときに、最も好ましいことが判つた。したがつて、このような銅含量の電着物を得るように溶液中の亜鉛イオンおよび銅イオンの濃度を定める必要がある。

しかし、前記の第1図(a)および(b)のグラフから知れるように、溶液中の亜鉛および銅のイオン濃度は温度と、 pH による函数であり、同一条件では亜鉛イオン濃度は銅イオン濃度よりはるかに大きい。例えば、水酸化銅の $\text{pH } 13$ (25°C) における溶解度は水酸化亜鉛の溶解度 (10^{-3} モル) の約100分の1 (10^{-5} モル) である。したがつて、両成分を同時に飽和状態におくときは銅イオンの割合が過小となり、好ましい表面粗度をもつ亜鉛-銅合

金の電着は得られない。その理由で、25℃の溶液のpHを少くとも13.0以上とし、溶液中の銅イオンを常に飽和状態にあるように保ち、一方の亜鉛イオン濃度は必要により電解液の濃度を分析しながら間欠的に、あるいは連続的に補給して銅イオン濃度に見合う濃度を維持させる。

陰極としては通常圧延銅箔を使用するが、その他圧延された鉄、アルミ箔等電子材料として特に支障がない限り同様に使用できる。

可溶性陽極としては銅または真鍮板、不溶性陽極としてステンレス板、白金鍍金チタン板、鉄板、グラフアイト板などが用いられる。

陰極電流密度(D.C.)は0.01~300 A/dm²あるいはそれ以上の広範囲で適用できるが、D.C.を必要以上に大きくすると、亜鉛の電着が優先して電着物の銅含有率を低下させる傾向がある。本発明の好ましい態様においては、例えばpH 14.0(25℃)の場合、D.C.は2~6 A/dm²付近が最適である。

電解液温度は80℃以下であるのが好ましい。

されているバック、容器を用い、この中に補給用原料物質を収容し、電解液中に浸漬して使用する。第2図はこれを図示したもので、その際、隔膜バックまたは容器を2個用意して、一方に酸化亜鉛または水酸化亜鉛を、他方に酸化銅または水酸化銅を装入してもよい。陽極として可溶性の銅板または真鍮板を使用するときは、余分に溶解した銅または亜鉛の水酸化物が電解液中に懸濁するので、陽極を該隔膜容器中に装入するようにすると便利に電解操作を実施することができる。

第3図は本発明の他の実施態様を示すもので、電解液全体をポンプによつて一方向に循環させ、導管の一部に隔膜を備えた補給原料容器を置いて、原料を強制的に溶出させることにより、電解液中の亜鉛および銅イオンの濃度を一定に保持させる。補給原料の溶解速度を促進させるため一般に電解中、電解液を攪拌することは望ましいが、この方法によればその効果は充分である。

なお、亜鉛および銅イオンの電着量に見合う量の補給は隔膜を介しないでそれぞれのアルカリ溶

液温が80℃以上となると、アルカリ濃度が増加して、作業環境を悪化させる。しかし、作業環境に対する懸念がなければそれ以上の温度でも本発明の実施は可能である。

本発明の方法の実施によつて接着性のよい亜鉛-銅二元合金の電着を得るには、電着の進行によつて減少する電解液中の亜鉛および銅イオンの濃度を電解操作中、常に一定に保持することが必要である。このため、本発明では補給用の亜鉛および銅の酸化物または水酸化物を隔膜を介して電解液と接触状態におく方法を採用する。補給用の酸化物または水酸化物は隔膜の内側で溶解し、電着によつて減少した溶液中の亜鉛および銅イオン濃度に対応して、逐次液濃度を補給する。

隔膜としては目の細かい戸布、素焼隔膜、多孔質合成樹脂隔膜等を使用する。これらの隔膜材料は補給用化合物をスラリーとしては通過させず、溶質のみを通過させるものならば任意に選択しうるものである。

本発明の好ましい態様では、上記の材料で構成

液を逐次添加してイオン濃度を一定に保持する方法を採用することができる。

電着させる合金の厚さは通常1ミクロン以下で充分合成樹脂フィルムとの接着力の改善を達成できるが、使用目的等を勘案して適宜調整すればよい。

本発明の好ましい態様では電解液のpHを13.0以上、液温を80℃以下の一定条件に保持させながら、通常、電解液中の銅イオン1モル当り亜鉛イオン6.5~10倍モルの濃度で電解を行なう。実際には、銅濃度0.5~6 g/Lに対し、相対的に亜鉛濃度を5~40 g/Lの範囲に調整する。この電解液を、上述の電解装置を用い、陽極として不溶性電極または可溶性電極を適宜選択して、通常、D.C. 2~6 A/dm²で攪拌しながら電着させる。亜鉛成分および銅成分の隔膜を通しての溶出は電着の進行に伴なり電解液の濃度の保持に充分であり、これによつて合成樹脂フィルムとの接着性よい適当な粗面をもつ銅含量3~10重量%の亜鉛-銅合金電着物を得ることができる。

本発明によつて得られる電着物は前述の通り合成樹脂フィルムと極めて強い接着力を示し、これらを接着した後の引き剥し強度は未処理圧延銅箔を用いた場合の3～5倍にも達する。本発明と同じ目的をもつてZn-Pb、Zn-Sb、Zn-Sn等の他の合金電着を行なつても成る程度の合成樹脂フィルムに対する接着力の改善は見られるが、本発明の亜鉛-銅二元合金ほどの効果は得られない。

以下、実施例によつて本発明を具体的に説明する。

実施例 1

板厚3mmの硬質塩化ビニル製電解槽（内法長さ180mm、巾120mm、深さ150mm、容量3.2ℓ）中に、陽極としてステンレス板（長さ100mm、巾100mm、厚さ0.3mm）2枚、陰極として圧延銅箔（長さ100mm、巾30mm、厚さ0.1mm）1枚を極間距離85mmで設置し、水酸化ナトリウム200g/ℓの水溶液に金属銅として0.8g/ℓ、金属亜鉛として8.5g/ℓとなるように水酸化第二銅および水酸化亜鉛を溶解した電解液2ℓを入れ、圧延銅箔上に

亜鉛-銅合金のめつきを行なつた。この溶液のpHはデジタルpHメーター（東亜電波製）で測定して14.5を示した。電解液温25℃、陰極電流密度4A/dm²とし、電解操作中この条件を厳密に保持し、マグネチックスターラーにより緩く撹拌しながら電解を行なう。電解液中には多孔質塩化ビニル製の容器（内法長さ60mm、巾25mm、深さ150mm）を、第1図に示した要領で浸漬し、この中に水酸化亜鉛と水酸化銅をpH14の混合スラリーとして充填する。その際、電解液の成分濃度が前記最初の濃度と等しくなるように、銅は飽和状態まで溶出させ、亜鉛は電解液の分析を行ないながら電着量に見合う量を逐次隔膜内に供給した。上記の条件で2分間電解を行なうと、陰極銅箔上に約2mm厚さの電着物が得られた。

得られた電着物は灰黒色で、微細なピロート状粗面を呈している。この電着物の銅含有率は4.96%であつた。上記の電解条件下で圧延銅箔陰極のみを取換えて100枚の電着試料を製造し、その中から無作為に10枚を抜き取つて銅の含有率を測

定すると、その値は4.88～5.05%の範囲内にあつて、電着によつて減少する電解液濃度が正常に補給されて一定濃度に保たれていることを示している。

次に、電着処理後の圧延銅箔とポリイミドフィルムとをエポキシ系接着剤を用い150℃に加熱圧着してプリント基板用銅貼板を作成した。JIS-C-6481に準じて銅貼板とポリイミドフィルムとの剝離強度を測定した結果を下表に示す。比較例は未処理銅箔を同一条件でフィルムと接着させたものである。

	剝離強度 (Kg/cm)
本発明方法	2.1～2.5
比較例	0.5～0.8

上表の比較から明らかなように、本発明の方法で処理した圧延銅箔を用いた場合は従来法と較べて顕著な剝離強度を示している。

また、この実施例の圧延銅箔上の電着物は塩酸、硫酸の稀薄溶液で処理すると、容易に剝離しうる

性質のものであつた。

実施例 2

銅濃度5.0g/ℓ、亜鉛濃度5.8g/ℓ、アルカリ濃度は前記デジタルpHメーターで14.7を示す電解液を使用し、D.C.を0.2A/dm²、温度55℃とした以外は実施例1と全く同じ装置と方法により、100枚の陰極銅箔に順次電着を行なつた。電着処理試料10枚を抜き取つてその銅含有率を分析すると、その値は9.5～9.8%の範囲で変動は極めて小さかつた。電着物の性状は実施例1とほぼ同様であつた。

実施例 3

実施例1と同じ電解槽を使用するが、陽極として真鍮板（100×50×1mm）1枚を用い、陰極として同じ銅箔1枚を使用して極間距離170mmとして陰極の片面のみを使用する。但し、電解液の銅濃度は0.57g/ℓ、亜鉛濃度は3.5g/ℓとした。pHは前記のpHメーターにより14.35を示した。隔膜室は第3図に示したように電解槽外におき隔膜室中に水酸化亜鉛と水酸化銅のスラリーを入れ

てポンプと配管によつて電解液の循環を行なつた。
D.C.を1 A/dm²としたほか実施例1と同じ条件で順次に100枚の陰極上に電着を行なつた。電着物は無作為抽出の10枚の銅含有率は3.4~3.6%の範囲内で変動が小さく、電着物の性質も実施例1のものと同様であつた。

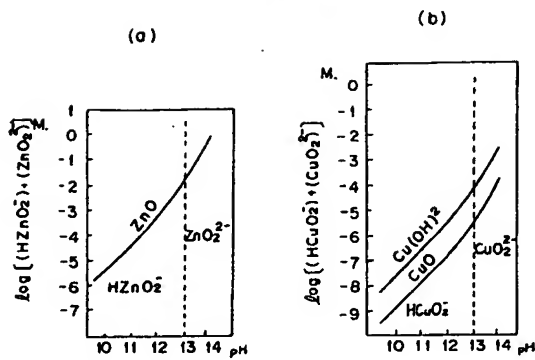
参考例

実施例1と同じ装置と方法に従い、pHを12.7とし、液温を55℃に上昇させ、ステンレス板陰極に電流密度0.15 A/dm²で60分間電着させたところ、黄金色を呈する平滑な真鍮電着物を得た。この方法で黄金色の平滑な真鍮合金電着ができることを示すが、その表面の粗面度は充分でなく、実施例1と同じ試験で求めた剝離強度は1.0 kg/cmであつた。

4. 図面の簡単な説明

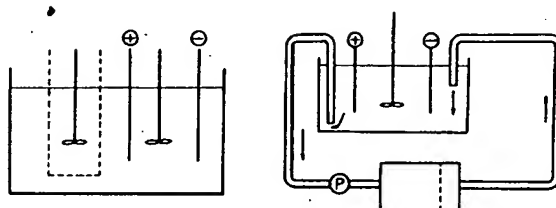
第1図(a)および第1図(b)はアルカリ液中のジンケートおよびキユブライトイオンの濃度とpHの関係を示すグラフである。第2図および第3図は本発明の実施に使用する電解装置の概略図である。

第1図



第2図

第3図



手続補正書 (自発)

昭和53年5月2日

特許庁長官 熊谷 善二 殿

1. 事件の表示

昭和53年特許願第34867号

2. 発明の名称 亜鉛-銅合金の電着方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

フリガナ 住所 東京都港区新橋5丁目11番3号

フリガナ 氏名(名称) 住友金属鉱山株式会社

代表者 藤崎 章

4. 代理人

住所 東京都港区西新橋1丁目6番14号

デトロイトビル8階 電話03(580)7666

氏名 (6995) 弁理士 海津保三

6. 補正命令の日付

6. 補正により増加する発明の数

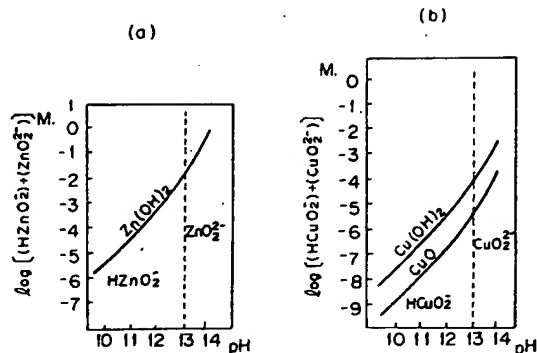
5. 補正の対象 図面 5352

6. 補正の内容 別紙の通り

7. 添付書類の目録 (1) 訂正図面

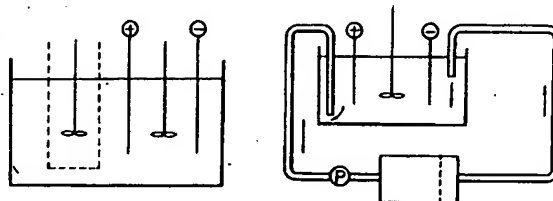
1通

第1図



第2図

第3図



手続補正書（自発）

昭和54年4月17日

特許庁長官 熊谷 善二 殿

特開昭54-127844(6)

- (2) 同書第10頁第2行の「採用すること
ができる。」を「採用することでもできる。」
に訂正する。
- (3) 同書第12頁第9行の「pH14」を
「pH14.5」に訂正する。

1. 事件の表示

昭和53年特許願第34867号

2. 発明の名称

亜鉛-銅合金の電着方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都港区新橋5丁目11番3号

氏 名 住友金属鉱山株式会社

代表者 藤 崎 章

4. 代理人

住 所 東京都港区西新橋1丁目6番14号
デトロイトビル8階 電話 03(580) 7666

氏 名 (6995) 弁理士 海 津 保 三

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

- (1) 明細書第5頁第12行の「Pourbix[®]」を
「Pourbaix 著」に訂正する。

54.4.17
第二巻